**BUNDESREPUBLIK** DEUTSCHLAND

# <sup>®</sup> Übersetzung der europäischen Patentschrift

(5) Int. Cl.6: A 61 K 7/42



**DEUTSCHES** PATENT- UND **MARKENAMT** 

- @ EP 0685226 B1
- DE 695 11 621 T 2

② Deutsches Aktenzeichen:

695 11 621.5

© Europäisches Aktenzeichen:

95 401 061.7

(96) Europäischer Anmeldetag:

5. 5.95

(9) Erstveröffentlichung durch das EPA: 6. 12. 95

(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA:

25. 8.99

Veröffentlichungstag im Patentblatt: 9. 12. 99

30 Unionspriorität:

9406835 \

03. 06. 94 FR

(73) Patentinhaber: L'Oréal S.A., Paris, FR

(74) Vertreter:

Beetz und Kollegen, 80538 München

(8) Benannte Vertragstaaten: DE, ES, FR, GB, IT

(12) Erfinder:

Ascione, Jean-Marc, F-75010 Paris, FR; Allard, Delphine, F-92700 Colombes, FR; Hansenne, Isabelle, F-75017 Paris, FR

Kosmetische Sonnenschutzmittel enthaltend spezifische Öle und Verwendungen

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.



EP 0 685 226

Die vorliegende Erfindung betrifft neue kosmetische Zusammensetzungen zur topischen Anwendung, die vor allem für die Lichtschutz der Haut und/oder der Haare vor UV-Strahlung (diese Zusammensetzungen werden im folgenden einfacher als Sonnenschutzzusammensetzungen bezeichnet) vorgesehen sind, sowie ihre Verwendung in der oben angegebenen kosmetischen Anwendung. Sie betrifft noch genauer Sonnenschutzzusammensetzungen, die zum einen ein verbessertes Lichtschutzvermögen und zum anderen verbesserte kosmetische Eigenschaften aufweisen, die in einem kosmetisch akzeptablen Träger, insbesondere einem Träger vom Öl-in-Wasser-Emulsions-Typ, (i) 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazin als lipophiles organisches Sonnenschutzfilter und (ii) ein oder mehrere geeignet ausgewählte und im folgenden definierte spezielle Öle enthalten.

Es ist bekannt, daß Lichtstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 400 nm die Bräunung der menschlichen Epidermis ermöglicht, und daß Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 280 bis 320 nm, die unter der Bezeichnung UV-B-Strahlung bekannt ist, Erytheme und Hautverbrennungen hervorruft, die für die Entwicklung der natürlichen Bräune schädlich sein können; Die UV-B-Strahlung muß deshalb gefiltert werden.

Es ist weiterhin bekannt, daß UV-A-Strahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von 320 bis 400 nm, die die Bräunung der Haut hervorruft, Hautveränderungen bewirken kann, insbesondere bei empfindlicher Haut oder einer Haut, die kontinuierlich dem Sonnenlicht ausgesetzt ist. Die UV-A-Strahlung ruft insbesondere einen Verlust an Elastizität der Haut und das Erscheinen von Falten hervor, was zu einer vorzeitigen Alterung führt. Sie fördert die Auslösung der Erythemreaktion oder verstärkt diese Reaktion bei bestimmten Menschen und kann sogar für phototoxische oder photoallergische Reaktionen ursächlich sein. Es ist deshalb wünschenswert, auch die UV-A-Strahlung zu filtern.



Es sind bislang zahlreiche kosmetische und/oder dermatologische Zusammensetzungen, die für den Lichtschutz (UV-A und/oder UV-B) vorgesehen sind, vorgeschlagen worden.

Diese Sonnenschutzzusammensetzungen liegen sehr oft in Form einer Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typ vor (d.h. ein kosmetisch akzeptabler Träger, der aus einer kontinuierlichen dispergierenden wäßrigen Phase und einer diskontinuierlichen dispergierten Ölphase besteht) die in unterschiedlichen Konzentrationen ein oder mehrere lipophile und/oder hydrophile herkömmliche organische Filter enthält, die selektiv die schädliche UV-Strahlung zu absorbieren vermögen, wobei diese Filter (und ihre Mengen) in Abhängigkeit vom gewünschten Lichtschutzfaktor ausgewählt werden (der Lichtschutzfaktor (LSF) wird mathematisch durch das Verhältnis der Bestrahlungszeit, die zum Erreichen der Erythemschwelle mit dem UV-Filter erforderlich ist, zu der Bestrahlungszeit, die zum Erreichen der Erythemschwelle ohne UV-Filter erforderlich ist, ausgedrückt). Die Filter können je nach ihren lipophilen oder hydrophilen Eigenschaften in die Fettphase bzw. die wäßrige Phase der fertigen Zusammensetzung eingearbeitet sein.

Es hat sich gezeigt, daß ein besonders interessantes und gegenwärtig weitverbreitet verwendetes Filter aus 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-l'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazin besteht, bei dem es sich um ein lipophiles, im UV-B-Bereich stark wirksames, lichtstabiles und wasserfestes Filter handelt, und das insbesondere unter der Handelsbezeichnung "UVINUL T 150" von der Firma BASF im Handel erhältlich ist. Trotz allem ist sein Lichtschutzvermögen ohne die Verstärkung durch andere Filter in den üblichen kosmetischen Trägern, die Öle wie ethoxylierte oder propoxylierte Mono- oder Polyfettalkohole ("CETIOL HE" von Henkel, oder "WITCONOL APM" von Witco) enthalten, ziemlich begrenzt, und außerdem werden seine kosmetischen Eigenschaften im allgemeinen als unzureichend beurteilt.

Die vorliegende Erfindung zielt auf die Lösung der obenerwähnten Probleme ab.



Die Anmelderin hat nach umfangreichen, auf dem oben beschriebenen Gebiet des Lichtschutzes durchgeführten Untersuchungen die unerwartete und überraschende Feststellung gemacht, daß es möglich ist, das Lichtschutzvermögen und die kosmetischen Eigenschaften von 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazin, das in kosmetischen Sonnenschutzzusammensetzungen enthalten ist, wesentlich verbessert werden können, indem dieses spezielle Filter mit mindestens einem geeignet ausgewählten speziellen Öl, das unter den Estern der weiter unten angegebenen allgemeinen chemischen Formeln (I), (II) und (III) ausgewählt wird, kombiniert wird.

Diese Feststellung stellt die Grundlage der vorliegenden Erfindung dar.

Es werden somit nach einem ersten Gegenstand der vorliegenden Erfindung neue kosmetische Zusammensetzungen, insbesondere Sonnenschutzzusammensetzungen, vorgeschlagen, die im wesentlichen dadurch gekennzeichnet sind, daß sie in einem kosmetisch akzeptablen Träger(i) 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-l'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazin als Filter und (ii) mindestens ein Ölenthalten, das ausgewählt ist unter den Estern der folgenden allgemeinen Formeln (I), (II) und (III):

#### - Formel (I)

$$\begin{array}{c|c}
O & O \\
\parallel & \parallel \\
R & (O)_{a} & C & (O)_{b} & A & (O)_{b} & C & (O)_{a} & R
\end{array}$$
(I),

in der bedeuten: a und b die ganze Zahl 0 oder 1, jedoch nicht gleichzeitig 0, R geradkettiges oder verzweigtes  $C_6-C_{12}-Alkyl$  und A geradkettiges oder verzweigtes  $C_3-C_{12}-Alkyl$ ,



- Formel (II)

$$\begin{array}{c} \mathsf{R_1-(O-CH_2-CH_2-)_{C}-(O-CH-CH_2-)_{d}-(O-CH_2-CH_2-)_{e}-O-R_2}\\ \mathsf{CH_3} \end{array} \tag{II),}$$

in der bedeuten: c, d und e eine ganze Zahl von 0 bis 30 einschließlich 0 und 30, wobei die Summe aus c, d und e mindestens 8 beträgt,  $R_1$  Aroyl oder geradkettiges oder verzweigtes  $C_{10}$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $R_2$  Wasserstoff oder -CH<sub>2</sub>COOR<sub>3</sub>, worin  $R_3$  geradkettiges oder verzweigtes  $C_3$ - $C_{18}$ -Alkyl darstellt, mit der Maßgabe, daß  $R_2$  kein Wasserstoff sein kann, wenn  $R_1$  eine Alkylgruppe ist,

#### - Formel (III)

$$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{I} \\ \text{R}_{4} - \text{O} - \text{C} + \text{CH}_{2} + \text{C} + \text{CH}_{2} + \text{C} \\ \text{O} \\ \text{R}_{5} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} - \text{C} + \text{CH}_{2} + \text{C} \\ \text{O} + \text{C} + \text{C} + \text{C} + \text{C} \\ \text{O} \\ \text{R}_{5} \end{array} \quad \text{O}$$

in der bedeuten: f und g die ganze Zahl 0 oder 1, jedoch nicht gleichzeitig 0,  $R_4$  geradkettiges oder verzweigtes  $C_{10}$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $R_5$  Wasserstoff oder -COOR<sub>6</sub>, worin  $R_6$  ein geradkettiges oder verzweigtes  $C_{10}$ - $C_{22}$ -Alkyl darstellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ferner die Verwendung derartiger Zusammensetzungen als oder für die Herstellung von kosmetischen Zusammensetzungen, die für den Schutz der Haut und/oder der Haare vor UV-Strahlung und insbesondere vor Sonnenlicht vorgesehen sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur kosmetischen Behandlung für den Schutz der Haut und/oder der Haare vor UV-Strahlung und insbesondere vor Sonnenlicht, das im wesentlichen darin besteht, auf die Haut oder die



Haare eine wirksame Menge einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung aufzutragen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist schließlich die Verwendung eines wie weiter oben definierten Öls zur Verbesserung des Lichtschutzvermögens und/oder der kosmetischen Eigenschaften von 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazin, das in einer kosmetischen Lichtschutzzusammensetzung enthalten ist.

Andere Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung ergeben sich beim Lesen der folgenden detaillierten Beschreibung.

2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazin ist, worauf bereits weiter oben hingewiesen wurde, ein an sich bekanntes, im UV-B-Bereich wirksames Filter, das in fester Form vorliegt und insbesondere unter der Handelsbezeichnung "UVINUL T 150" von der Firma BASF im Handel erhältlich ist. Diese Verbindung entspricht der folgenden Formel (III)

in der R 2-Ethylhexyl bedeutet.

Dieses Filter kann in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen in einer Konzentration von 0,1 bis 10 Gew.-% und vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten sein.



Als Beispiel für erfindungsgemäß geeignete Verbindungen der Formel (I) können insbesondere angegeben werden:

- Di-(2-ethylhexyl)-adipat, insbesondere die von der Firma STEA-RINERIE DUBOIS im Handel erhältliche Verbindung der Formel (I), in der bedeuten: a=1, b=0, R verzweigtes  $C_8$ -Alkyl und A die Gruppe -( $CH_2$ )<sub>4</sub>-,
- Neopentylglykoldiisooctanoat, insbesondere die unter dem Namen "SALACOS 525" von der Firma NISSHIN OIL MILLS im Handel erhältliche Verbindung der Formel (I), in der bedeuten: a = 0, b = 1, R verzweigtes C7-Alkyl und A die Gruppe

$$\begin{array}{c} \text{CH}_{3} \\ \text{I} \\ -\text{CH}_{2}\text{--}\text{C} - \text{CH}_{2}\text{--} \\ \text{CH}_{3} \end{array}$$

Hinsichtlich der Verbindungen der Formel (II), die zur vorliegenden Erfindung gehören, können insbesondere angegeben werden:

- Poly(oxyethylen-(8EO)-oxypropylen-(30PO)-oxyethylen-(8EO))-benzoat, insbesondere die unter der Bezeichnung "FINSOLV PL62" von der Firma FINETEX im Handel erhältliche Verbindung der Formel (II), in der bedeuten: c=e=8, d=30,  $R_1$  Benzoyl und  $R_2$  Wasserstoff.
- Poly(oxyethylen-(11EO)-oxypropylen-(16PO)-oxyethylen(11EO))benzoat, insbesondere die unter der Bezeichnung "FINSOLV PL355" von der Firma FINETEX im Handel erhältliche Verbindung der Formel (II), in der bedeuten: c = e = 11, d = 16, R<sub>1</sub> Benzoyl und R<sub>2</sub> Wasserstoff.
- Cetyl- $C_{12}C_{15}$ -Pareth-9-carboxylat, insbesondere die unter der Bezeichnung "VELSAN P8-16" von der Firma SANDOZ im Handel erhältliche Verbindung der Formel (II), in der bedeuten: c = 8, d

- = e = 0,  $R_1 C_{12}-C_{15}-Alkyl$  und  $R_2$  die Gruppe  $-(CH_2)-COO-(CH_2)_{15}-CH_3$ .
- Isopropyl-  $C_{12}$ - $C_{15}$ -Pareth-9-carboxylat, insbesondere die unter der Bezeichnung "VELSAN P8-3" von der Firma SANDOZ im Handel erhältliche Verbindung der Formel (II), in der bedeuten: c=8, d = e = 0,  $R_1$   $C_{12}$ - $C_{15}$ -Alkyl und  $R_2$  die Gruppe

- Isopropyl-PPG-2-Isodeceth-7-carboxylat, insbesondere die unter der Bezeichnung "VELSAN D8P-3" von der Firma SANDOZ im Handel erhältliche Verbindung der Formel (II), in der bedeuten: c=0, d=2, e=6,  $R_1$   $C_{10}$ -Alkyl und  $R_2$  die Gruppe

Schließlich können als Beispiele für erfindungsgemäß geeignete Verbindungen der Formel (III) ganz besonders angegeben werden:

- Malat von  $C_{12}/C_{13}$ -Alkohol, insbesondere die unter der Bezeichnung "COSMACOL EMI" von der Firma Enichem Augusta im Handel erhältliche Verbindung der Formel III, in der bedeuten: f=0, g=1,  $R_5=H$  und  $R_4$  eine Kette der folgenden Formel (mit m + n = 8 oder 9):

$$\begin{array}{c} ({\rm CH_2})_{\overline{\rm m}} \; {\rm CH_3} \\ | \\ {\rm CH_3} - ({\rm CH_2})_{\overline{\rm n}} \; {\rm CH-CH_2} - \\ \end{array}$$

- Citrat von  $C_{12}/C_{13}$ -Alkohol, insbesondere die unter der Bezeichnung "COSMACOL ECI" von der Firma Enichem Augusta im Handel erhältliche Verbindung der Formel III, in der bedeuten: f=g=1,  $R_4$  eine Gruppe, die der Kette  $R_4$  entspricht, die weiter oben



für das Alkoholmalat angegeben wurde, und  $R_5$  eine Kette der folgenden Formel (mit m + n = 8 oder 9):

Die erfindungsgemäß verwendeten speziellen Öle sind im allgemeinen in den fertigen Sonnenschutzzusammensetzungen in einem Anteil von 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, und vorzugsweise in einem Anteil von 2 bis 30 Gew.-% enthalten.

Es wird ganz allgemein darauf hingewiesen, daß die Konzentration des oder der Filter und des oder der Öle so gewählt wird, daß der Lichtschutzfaktor der fertigen Zusammensetzung vorzugsweise mindestens 2 beträgt.

Schließlich handelt es sich nach einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung bei dem kosmetisch akzeptablen Träger, in dem sich die erfindungsgemäßen Filter und Öle befinden, um eine Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typ.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Sonnenschutzzusammensetzungen können selbstverständlich einen oder mehrere zusätzliche hydrophile oder lipophile, im UV-A- und/oder UV-B-Bereich wirksame Lichtschutzfilter (Absorber) enthalten, die selbstverständlich von dem obengenannten Filter verschieden sind. Diese zusätzlichen Filter können insbesondere unter Zimtsäure-Derivaten, Salicylsäure-Derivaten, Campher-Derivaten, Triazin-Derivaten, Benzophenon-Derivaten, Dibenzoylmethan-Derivaten,  $\beta,\beta$ -Diphenylacrylat-Derivaten, p-Aminobenzoesäure-Derivaten, polymeren Filtern und Siliconfiltern, die in der Anmeldung WO-93/04665 beschrieben sind, ausgewählt werden. Weitere Beispiele für organische Filter werden in der Patentanmeldung EP-A-0 487 404 angegeben.



Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können ferner Mittel zur künstlichen Tönung und/oder Bräunung der Haut (Selbstbräunungsmittel), wie z.B. Dihydroxyaceton (DHA), enthalten.

Die erfindungsgemäßen kosmetischen Zusammensetzungen können außerdem Pigmente oder auch Nanopigmente (mittlere Größe der Primärpartikel: im allgemeinen im Bereich von 5 bis 100 nm und vorzugsweise 10 bis 50 nm) aus gegebenenfalls umhüllten Metalloxiden, z.B. Nanopigmente von Oxiden von Titan (amorph oder kristallin in Form von Rutil und/oder Anatas), Eisen, Zink, Zirconium oder Cer enthalten, bei denen es sich durchweg um an sich wohlbekannte Lichtschutzmittel handelt, die durch physikalisches Abblocken (Reflexion und/oder Streuung) der UV-Strahlung wirksam sind. Herkömmliche Umhüllungsmittel sind im übrigen Aluminiumoxid und/oder Aluminiumstearat. Derartige Metalloxid-Nanopigmente, die gegebenenfalls umhüllt sind, sind insbesondere in den Patentanmeldungen EP-A-O 518 772 und EP-A-O 518 773 beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem herkömmliche kosmetische Zusatzstoffe enthalten, die insbesondere unter Fettsubstanzen, organischen Lösungsmitteln, ionischen oder nichtionischen Verdickungsmitteln, reizlindernden Mitteln, Antioxidantien und insbesondere ARL-Antioxidantien, Trübungsmitteln, Stabilisierungsmitteln, Weichmachern, Siliconen,  $\alpha$ -Hydroxysäuren, Antischaummitteln, Hydratisierungsmitteln, Vitaminen, Parfums, Konservierungsmitteln, grenzflächenaktiven Stoffen, Füllstoffen, Maskierungsmitteln, Polymeren, Treibmitteln, Alkalisierungsmitteln und Mitteln zum Ansäuern, Farbstoffen und allen sonstigen üblicherweise in der Kosmetik und insbesondere für die Herstellung von Sonnenschutzzusammensetzungen in Emulsionsform verwendeten Bestandteilen ausgewählt werden.

Die Fettsubstanzen können aus einem Öl oder einem Wachs oder ihren Gemischen bestehen, und sie umfassen ferner Fettsäuren, Fettalkohole und Fettsäureester. Die Öle können unter tierischen, pflanzlichen, mineralischen oder synthetischen Ölen und insbesondere unter Vaselineöl, Paraffinöl, flüchtigen oder



nicht-flüchtigen Siliconölen, Isoparaffinen, Poly- $\alpha$ -olefinen, fluorhaltigen und perfluorierten Ölen ausgewählt werden. Die Wachse können unter den an sich bekannten tierischen, fossilen, pflanzlichen, mineralischen und synthetischen Wachsen ausgewählt werden.

Von den organischen Lösungsmitteln können niedere Alkohole und Polyole angegeben werden.

Die Verdickungsmittel können insbesondere unter vernetzten Polyacrylsäuren, Guargummen und gegebenenfalls modifizierten Cellulosen, wie z.B. hydroxypropyliertem Guargummi, Methylhydroxyethylcellulose und Hydroxypropylmethylcellulose, ausgewählt werden.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können nach den dem Fachmann wohlbekannten Techniken und insbesondere nach den Techniken, die für die Herstellung von Emulsionen vom Öl-in-Wasser-Typ oder Wasser-in-Öl-Typ vorgesehen sind, hergestellt werden.

Diese Zusammensetzung kann insbesondere in Form einer einfachen oder komplexen Emulsion (O/W, W/O, O/W/O oder W/O/W) vorliegen, z.B. in Form einer Creme, einer Milch, eines Gels oder einer Gelcreme, eines Puders, eines festen Stifts, und kann gegebenenfalls als Aerosol konfektioniert sein oder in Form eines Schaums oder Sprays vorliegen.

Wenn es sich um eine Emulsion handelt, kann die wäßrige Phase dieser Emulsion eine nichtionische Vesikeldispersion enthalten, die nach bekannten Verfahren hergestellt wird (Bangham, Standish and Watkins, J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR-2 315 991 und FR-2 416 008).

Die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung kann als Zusammensetzung zum Schutz der menschlichen Epidermis oder der Haare vor UV-Strahlung, als Sonnenschutzzusammensetzung oder als Schminkprodukt verwendet werden.



Wenn die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung für den Schutz der menschlichen Epidermis vor UV-Strahlung oder als Sonnenschutzzusammensetzung verwendet wird, kann sie in Form einer Suspension oder Dispersion in Lösungsmitteln oder Fettsubstanzen, in Form einer nichtionischen Vesikeldispersion oder auch in Emulsionsform, vorzugsweise in Form einer Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typ, wie z.B. einer Creme oder einer Milch, in Form einer Pomade, eines Gels, einer Gelcreme, eines festen Stifts, eines Sticks, eines Aerosolschaums oder eines Sprays vorliegen.

Wenn die erfindungsgemäße kosmetische Zusammensetzung für den Schutz der Haare verwendet wird, kann sie in Form eines Haarwaschmittels, einer Lotion, eines Gels, einer Emulsion, einer nichtionischen Vesikeldispersion, eines Haarlacks vorliegen und kann beispielsweise eine auszuspülende Zusammensetzung, die vor oder nach der Haarwäsche, vor oder nach der Färbung oder Entfärbung, vor, während oder nach der Dauerwellverformung oder der Entkräuselung aufgetragen wird, eine Lotion oder ein Gel zum Frisieren oder zur Haarbehandlung, eine Lotion oder ein Gel für eine Fönfrisur oder eine Wasserwelle, eine Zusammensetzung für die Dauerwellverformung oder Entkräuselung, Färbung oder Entfärbung der Haare bilden.

Wenn die Zusammensetzung als Produkt zum Schminken der Wimpern, der Augenbrauen oder der Haut verwendet wird, wie z.B. als Creme zur Behandlung der Epidermis, Make-up, Lippenstift, Lidschatten, Rouge, Mascara oder Lidstrichstift, der auch als "Eyeliner" bezeichnet wird, kann sie in fester oder pastöser, wasserfreier oder wäßriger Form, in Form von Öl-in-Wasser-Emulsionen oder Wasser-in-Öl-Emulsionen, nichtionischen Vesikeldispersionen oder auch Suspensionen vorliegen.

Bei den erfindungsgemäßen Sonnenschutzformulierungen, die einen Träger vom Öl-in-Wasser-Emulsions-Typ aufweisen, beträgt beispielsweise der Anteil der wäßrigen Phase (die die Filter oder sonstige hydrophile Zusatzstoffe enthält) im allgemeinen 50 bis 95 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, der Anteil der Ölphase (die insbesondere das



oder die Filter und sonstige lipophile Zusatzstoffe enthält) 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung, und der Anteil des oder der (Co)Emulgator(en) 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Formulierung. Gewünschtenfalls kann die Fettphase der Emulsion ausschließlich aus den wie weiter oben definierten erfindungsgemäßen Ölen bestehen.

Wie weiter oben angegeben besteht ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung aus einem Verfahren zur kosmetischen Behandlung der Haut oder der Haare, das dafür vorgesehen ist, die Haut oder die Haare vor den Auswirkungen der UV-Strahlung zu schützen werden, das darin besteht, auf die Haut oder die Haare eine wirksame Menge einer wie weiter oben definierten kosmetischen Zusammensetzung aufzutragen.

Im Vergleich zu den Zusammensetzungen des Stands der Technik, die 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-l'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazin enthalten, sind die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen, die das gleiche Filter, jedoch in Kombination mit speziellen Ölen enthalten, gleitfähiger, bei der Anwendung weniger klebrig, weniger fettig und dabei dennoch geschmeidiger.

Im folgenden werden konkrete, jedoch in keiner Weise einschränkende Beispiele zur Veranschaulichung der Erfindung angegeben.

#### BEISPIEL 1

Es wurden verschiedene Sonnenschutzformulierungen hergestellt, die in Form einer Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typ vorliegen und die enthalten (die Mengenangaben sind Angaben in Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung):

- 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)anilino]-1,3,5-triazin ("UVINUL T150")
  (Sonnenschutzfilter)
- vernetztes Terpolymer: Methacrylsäure/Ethylacrylat/Steareth-10-allylether, 30%ige wäßrige



Emulsion ("Salcare SC 90" von Allied Colloids) (Emulgator)

5 %

- Öl

20 용

Konservierungsmittel

q.s.

- Wasser

ad. 100 %,

indem das verwendete Öl variiert wurde.

Jede dieser Emulsionen wurde hergestellt, indem das Filter in der Fettphase aufgelöst wurde, anschließend der Emulgator zu dieser auf etwa 80 °C erwärmten Fettphase gegeben wurde und schließlich unter kräftigem Rühren die zuvor auf die gleiche Temperatur erwärmte wäßrige Phase zugegeben wurde.

Für jede dieser so hergestellten Formulierungen wurde anschließend der Lichtschutzfaktor (LSF) ermittelt. Der Lichtschutzfaktor wurde unter Verwendung des In vitro-Verfahrens, das von B.L. DIFFEY et al. in J. Soc. Cosmet. Chem. 40-127-133 (1989) beschrieben ist, ermittelt; dieses Verfahren besteht darin, die monochromatischen Schutzfaktoren im Abstand von 5 nm über einen Wellenlängenbereich von 290 bis 400 nm zu bestimmen und aus diesen Werten den Lichtschutzfaktor nach einer vorgegebenen mathematischen Gleichung zu berechnen.

Die Zusammensetzungen der verschiedenen untersuchten Formulierungen und die erhaltenen mittleren Lichtschutzfaktoren sind in der folgenden Tabelle I zusammengestellt.

Weiterhin werden zum Vergleich die mit einer Zusammensetzung ohne Öl erhaltenen Ergebnisse angegeben.



Tabelle I

Öl	mittlerer LSF (Standardabweichung)	
ohne	1,2 (0,1)	·
PEG-7-glycerincocoat	3,8	Vergleich
("Cetiol HE" von Henkel)	(0,5)	
Diisopropyladipat	2,8	·
(Adipat von Diisopropyl)	(0,5)	
Dioctyladipat		
(Di-(2-ethylhexyl)-adipat	7,5	Erfindung
von Stearinerie Dubois)	(1,1)	

Diese Ergebnisse zeigen deutlich die bemerkenswerte vorteilhafte Wirkung der Gegenwart eines erfindungsgemäßen Öls auf den Lichtschutzfaktor der fertigen Zusammensetzungen.

### BEISPIEL 2

Im folgenden wird ein konkretes Beispiel für eine erfindungsgemäße Sonnenschutzzusammensetzung gegeben, die in Form einer Ölin-Wasser-Emulsion vorliegt (schützende und selbstbräunende Zusammensetzung).

	_	2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)-		
		anilino]-1,3,5-triazin	2	g
	-	Neopentylglykoldiisooctanoat		
		("SALACOS 525" von Nisshin Oil Mills)	10	g
/	-	Gemisch aus Cetylstearylalkohol und Cetylstearyl-		
		alkohol, der mit 33 mol EO ethoxyliert ist		
Ē		(80 % / 20 %) ("DEHSCONET 390" von Tensia)	7	g
į	-	Gemisch aus Glycerinmonostearat und Glycerindiste-		
		arat ("GELEOL COPEAUX" von Gattefosse)	2	g
	-	Cetylalkohol	1,5	g
	-	Polydimethylsiloxan		
		("SILBIONE HUILE 70 047 V300" von Rhône Poulenc)	1,5	g



- Vaselineöl	10 g
- Dihydroxyaceton	3,5 g
- Glycerin	20 g
- Konservierungsmittel	q.s.
- Parfum	q.s.
- Wasser	ad. 100 g

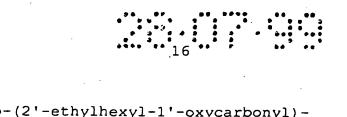
# BEISPIEL 3

Im folgenden wird ein konkretes Beispiel für eine erfindungsgemäße Sonnenschutzzusammensetzung angegeben, die in Form einer Gelcreme vorliegt.

-	2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)-	•
	anilino]-1,3,5-triazin ("UVINUL T150")	3 g
-	2-Ethylhexyl-p-methoxycinamat	·
	("PARSOL MCX" von Givaudan)(Sonnenschutzfilter)	3 g
-	Neopentylglykoldiisooctanoat	٠
	("SALACOS 525" von Nisshin Oil Mills)	10 g
_	vernetztes Polymer: Methacrylsäure/Ethylacrylat/	
	Steareth-10-Allylether (40/50/10), 30%ige wäßrige	
	Emulsion ("Salcare SC 90" von Allied Colloids)	
	(Emulgator)	5 g
_	Triethanolamin	0,75 g
-	Glycerin	3 g
_	Konservierungsmittel	q.s.
-	Parfum	q.s.
-	Wasser	ad. 100 g

# BEISPIEL 4

Im folgenden wird ein weiteres konkretes Beispiel für eine erfindungsgemäße Sonnenschutzzusammensetzung angegeben, die in Form einer Öl-in-Wasser-Emulsion vorliegt



- 2,4,6-Tris(p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)-			
anilino]-1,3,5-triazin ("UVINUL T150")		3,5	g
- 4-tertButyl-4'-dibenzoylmethan			
("PARSOL 1789" von Givaudan) (Sonnenschutzfilter)		1	g
- TiO <sub>2</sub> mit Nanopigment-Qualität			
("MT 100 T" von Tayca)	•	3	g.
- Malat von verzweigtem $C_{12}/C_{13}$ -Alkohol	•		
("COSMACOL EMI")		10	g
- Gemisch aus Cetylstearylalkohol und Cetylstearyl-			٠
alkohol, der mit 33 mol EO ethoxyliert ist			
(80 %/20 %) ("DEHSCONET 390" von Tensia)		7	g
- Gemisch aus Gycerinmonostearat und Glycerindistea-			
rat ("GELEOL COPEAUX" von Gattefosse)		2	g
- Cetylalkohol		1,5	g
- Polydimethylsiloxan			
("SILBIONE HUILE 70 047 V300" von Rhône-Poulenc)		1,5	g
- Vaselineöl		10	g
- Glycerin		20	g
- Konservierungsmittel		q.s	<b>3</b> ,•
- Parfum		q.s	
- Wasser	ad.	100	g



EP 0 685 226

## Ansprüche

Kosmetische Zusammensetzungen zur topischen Verwendung, insbesondere für den Lichtschutz der Haut und/oder der Haare, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einem kosmetisch akzeptablen Träger enthalten: (i) 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-l'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazin als Filter und (ii) mindestens ein Öl, das ausgewählt ist unter den Estern der folgenden allgemeinen Formel (I)

$$\begin{array}{c|c}
O & O \\
\parallel & \parallel \\
R & \leftarrow O \xrightarrow{a} C \xrightarrow{\leftarrow} O \xrightarrow{b} A \xrightarrow{\leftarrow} O \xrightarrow{b} C \xrightarrow{\leftarrow} O \xrightarrow{a} R
\end{array} (I),$$

in der bedeuten: a und b die ganze Zahl 0 oder 1, jedoch nicht gleichzeitig 0, R geradkettiges oder verzweigtes  $C_6-C_{12}-Alkyl$  und A geradkettiges oder verzweigtes  $C_3-C_{12}-Alkyl$ , und der folgenden allgemeinen Formel (II)

$$\begin{array}{c} \mathsf{R_1} - (\mathsf{O} - \mathsf{CH_2} \\ \mathsf{CH_3} \end{array} \tag{II),}$$

in der bedeuten: c, d und e eine ganze Zahl von 0 bis 30 einschließlich 0 und 30, wobei die Summe aus c, d und e mindestens 8 beträgt,  $R_1$  Aroyl oder geradkettiges oder verzweigtes  $C_{10}-C_{18}-Alkyl$ ,  $R_2$  Wasserstoff oder  $-CH_2COOR_3$ , worin  $R_3$  geradkettiges oder verzweigtes  $C_3-C_{18}-Alkyl$  darstellt, mit der Maßgabe, daß  $R_2$  kein Wasserstoff sein kann, wenn  $R_1$  eine Alkylgruppe ist,

und der folgenden allgemeinen Formel (III)



$$\begin{array}{ccc} & \text{OH} & & \\ \text{I} & & \\ \text{R}_{4} - \text{O} - \text{C} + \text{CH}_{2} + \text{C} + \text{C} + \text{CH}_{2} + \text{C} + \text{C$$

in der bedeuten: f und g die ganze Zahl 0 oder 1, jedoch nicht gleichzeitig 0,  $R_4$  geradkettiges oder verzweigtes  $C_{10}$ - $C_{22}$ -Alkyl,  $R_5$  Wasserstoff oder -COOR<sub>6</sub>, worin  $R_6$  ein geradkettiges oder verzweigtes  $C_{10}$ - $C_{22}$ -Alkyl darstellt.

- 2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl unter den folgenden Verbindungen ausgewählt ist: Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Neopentylglykoldiisooctanoat, Poly(oxy-ethylen-(8EO))-oxypropylen-(30PO)-oxyethylen-(8EO))-benzoat, Poly(oxyethylen-(11EO)-oxypropylen-(16PO)-oxyethylen(11EO))-benzoat, Cetyl-C<sub>12</sub>C<sub>15</sub>-Pareth-9-carboxylat, Isopropyl-C<sub>12</sub>-C<sub>15</sub>-Pareth-9-carboxylat, Isopropyl-PPG-2-Isodeceth-7-carboxylat, dem Malat von C<sub>12</sub>/C<sub>13</sub>-Alkohol, dem Citrat von C<sub>12</sub>/C<sub>13</sub>-Alkohol.
- 3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Filter in einem Anteil von 0,1 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten ist.
- 4. Zusammensetzungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Anteil 0,5 bis 5 Gew.-% beträgt.
- 5. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das oder die Öle in einem Anteil von 0,5 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung, enthalten sind.
- 6. Zusammensetzungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dieser Anteil 2 bis 30 Gew.-% beträgt.



- 7. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der kosmetisch akzeptable Träger in Form einer Emulsion vom Öl-in-Wasser-Typ vorliegt.
- 8. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem ein oder mehrere zusätzliche hydrophile oder lipophile, im UV-A- und/oder UV-B-Bereich wirksame Filter enthalten.
- 9. Zusammensetzungen nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die ergänzenden organischen Filter unter Zimtsäure-Derivaten, Salicylsäure-Derivaten, Campher-Derivaten, Triazin-Derivaten, Benzophenon-Derivaten, Dibenzoylmethan-Derivaten,  $\beta$ ,  $\beta$ -Diphenylacrylat-Derivaten, p-Aminobenzoesäure-Derivaten, polymeren Filtern und Siliconfiltern ausgewählt sind.
- 10. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem als ergänzende Lichtschutzmittel Pigmente oder Nanopigmente von Metalloxiden enthalten, die umhüllt oder nicht umhüllt sind und UV-Strahlung physikalisch durch Streuung und/oder Reflexion abzublocken vermögen.
- 11. Zusammensetzungen nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Pigmente oder Nanopigmente unter den Oxiden von Titan, Zink, Eisen, Zirconium, Cer, die umhüllt sind oder nicht umhüllt sind, und Gemischen dieser Oxide ausgewählt sind.
- 12. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem mindestens ein Mittel zur künstlichen Hauttönung und/oder Hautbräunung enthalten.
- 13. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie außerdem mindestens einen Zusatzstoff enthalten, der unter Fettsubstanzen, organischen Lösungsmitteln, ionischen oder nichtionischen Verdickungsmitteln, reizlindernden Mitteln, Antioxidantien und insbesondere



ARL-Antioxidantien, Trübungsmitteln, Stabilisierungsmitteln, Weichmachern, Siliconen,  $\alpha$ -Hydroxysäuren, Antischaummitteln, Hydratisierungsmitteln, Vitaminen, Parfums, Konservierungsmitteln, grenzflächenaktiven Stoffen, Füllstoffen, Maskierungsmitteln, Polymeren, Treibmitteln, Alkalisierungsmitteln oder Mitteln zum Ansäueren, Farbstoffen ausgewählt ist.

- 14. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen zum Schutz der menschlichen Epidermis oder Sonnenschutzzusammensetzungen handelt und daß diese Zusammensetzungen in Form von nichtionischen Vesikeldispersionen, Emulsionen, insbesondere Emulsionen vom Öl-in-Wasser-Typ, in Form von Cremes, Milchen, Gelen, Gelcremen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern, festen Stiften, Schäumen oder Spray vorliegen.
- 15. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen zum Schminken der Wimpern, der Augenbrauen oder der Haut handelt und daß sie in fester oder pastöser, wasserfreier oder wäßriger Form, in Form von Emulsionen, Suspensionen oder Dispersionen vorliegen.
- 16. Zusammensetzungen nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es sich um Zusammensetzungen handelt, die für den Schutz der Haare vor UV-Strahlung vorgesehen sind und daß sie in Form von Haarwaschmitteln, Lotionen, Gels, Emulsionen, nichtionischen Vesikeldispersionen oder Haarlacken vorliegen.
- 17. Zusammensetzungen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Lichtschutzfaktor auf der Haut von mindestens 2 aufweisen.
- 18. Verwendung der in einem der vorhergehenden Ansprüche definierten Zusammensetzungen als oder für die Herstellung von kosmetischen Zusammensetzungen für den Schutz der Haut



und/oder der Haare vor UV-Strahlung und insbesondere Sonnenlicht.

- 19. Verfahren zur kosmetischen Behandlung zum Schutz der Haut und/oder der Haare vor UV-Strahlung, insbesondere vor Sonnen-licht, dadurch gekennzeichnet, daß es darin besteht, auf die Haut und/oder die Haare eine wirksame Menge einer wie in einem der Ansprüche 1 bis 17 definierten Zusammensetzung aufzutragen.
- 20. Verwendung eines wie in einem der Ansprüche 1 und 2 definierten Öls zur Verbesserung des Lichtschutzvermögens und/oder der kosmetischen Eigenschaften einer kosmetischen Sonnenschutzzusammensetzung, die 2,4,6-Tris[p-(2'-ethylhexyl-1'-oxycarbonyl)-anilino]-1,3,5-triazin enthält.